

<報文>塩化アルミニウム電解浴添加塩としての塩化マグネシウムについて

著者	金井 俊治, 南條 道夫, 伊藤 良雅, 谷内 研太郎
雑誌名	東北大学選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	37
号	1
ページ	67-72
発行年	1981-10-20
URL	http://hdl.handle.net/10097/32807

塩化アルミニウム電解浴添加塩としての 塩化マグネシウムについて

金 井 俊 治* 南 條 道 夫*
伊 藤 良 雅* 谷 内 研 太 郎**

Effect of Magnesium Chloride as the Salt Additive in the Aluminum Chloride Electrolytic Bath. By Toshiharu KANAI, Michio NANJO, Yoshimasa ITO, and Kentaro TANIUCHI.

Measurement of melting temperatures and specific electrical conductances of the AlCl_3 - MgCl_2 melts have been performed to study the nature and influence of MgCl_2 as the salt additive claimed in the recent patents for the AlCl_3 electrolytic processes.

The addition of MgCl_2 only lowers the melting temperature of the bath and does not form any compound that may precipitate during electrolysis.

The contribution of MgCl_2 to the improvement of the conductance of the bath is not expected and the addition of MgCl_2 may even increase the ohmic losses.

Through the salt bath chlorination experiments chlorine gas dissolved in the melt containing MgCl_2 is found less reactive and its influence on the current efficiency of AlCl_3 electrolysis is discussed.

Before utilization of MgCl_2 as the salt additive to the AlCl_3 electrolytic bath, several other aspects such as prices, handling difficulty, etc. must be taken account of.

(Received June 12, 1981)

1. 緒 言

AlCl_3 電解法はホールエルー法と比較してエネルギー効率がよく、消費電力も少ないことなどから省エネルギーの新しい Al 製造法として注目されており、我国でもアルミニウム製錬 6 社を中心に精力的に研究が進められており、ベンチスケール規模の電解実験が行われている。

AlCl_3 は常圧では昇華し、液体とはならない。また融体では分子性液体であり単味塩の電解は不可能で、I a, II a 族金属の塩化物の混合溶融塩を溶媒とする電解浴で電解を行っている。

Table 1 にアルコア社¹⁾ および日本軽金属(株)²⁾ の特許に示される電解浴組成を mol % で示す***。アルコア社の電解浴では LiCl , NaCl が主成分となっている。一方日本軽金属(株)の場合には LiCl よりも安価な II a 族金属の塩化物である MgCl_2 や CaCl_2 が大きな役割を果たしている。

I a 族アルカリ金属の塩化物と AlCl_3 の 2 成分系溶融塩に関しては、多くの物理化学的研究が進みクロロ錯体の生成などが明らかになっているが³⁾、II a 族アルカリ土類金属の塩化物と AlCl_3 の 2 成分系溶融塩についてはデータが非常に少ない。

本研究ではアルコア社、日本軽金属(株)の特許で示される AlCl_3 電解浴に共通であり、かつ日

選鉱製錬研究所報告 第 843 号 第 15 回溶融塩化学討論会 (1980. 11. 6) にて発表

* 東北大学選鉱製錬研究所

** 東北大学選鉱製錬研究所 (現全北大学校工科大学金属工学科)

*** 以下 % 表示は全て mol %.

1) 日本公開特許公報, 48-36006.

2) 日本公開特許公報, 53-76112, 53-87915, 53-87916, 53-116211, 54-56909, 54-56910, 54-71021.

3) Rytter, E.; øye, H. A.; Cyvin, S. J.; Cyvin, B. N.; Klæboe, P.: J. Inorg. Nucl. Chem., **35** (1973), 1185.

Table 1 Bath compositions claimed in the patents. (mol %)

	AlCl ₃	LiCl	NaCl	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂	BaCl ₂	Patent No.
Alcoa*	2.0	49.4	47.5	0.3	0.3	0.5	—	48— 33006
Nikkeikin**	5.0	—	47.6	—	47.4	—	—	53— 76112
“	4.1	—	39.4	—	36.3	20.2	—	53— 87915
“	7.0	—	34.9	—	12.5	45.6	—	“
“	5.5	—	64.9	—	—	29.6	—	53— 87916
“	1.7	73.6	—	—	—	24.7	—	53—116211
“	1.9	87.2	—	—	—	10.9	—	“
“	7.9	—	65.4	—	21.3	—	5.4	54— 56909
“	4.6	—	58.8	—	19.3	10.4	6.9	“
“	4.5	71.1	—	—	18.4	—	6.0	54— 56910
“	3.4	78.2	—	—	—	14.9	3.5	“
“	4.9	81.1	—	—	14.0	—	—	54— 71021

* Aluminum Company of America, ** Nippon Keikinzoku Co., Ltd.

本軽金属浴の電解浴の主要な成分となっている MgCl₂ の添加の効果, 影響について AlCl₃-MgCl₂ 2 成分系の状態図を作り, その比電導度を測定し, これに MgCl₂ を含む浴を用いる塩浴塩化の実験結果を加えて検討することを目的とした。

2. 実験方法

試料として用いた AlCl₃ は 99.99% の金属アルミニウムを同純度の HCl ガスと反応させて合成した。MgCl₂ は関東化学株式製の MgCl₂・6H₂O と NH₄Cl の特級試薬から MgCl₂・NH₄Cl・nH₂O

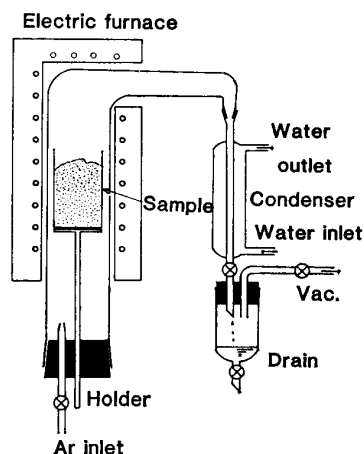


Fig. 1 Preparation of anhydrous MgCl₂.

なる等モル複塩を作り, これを Fig. 1 に示す装置で真空下で熱分解して無水の MgCl₂ とした後, 石英るつぼ中で熔融し HCl ガスを吹き込み精製して得た。融点および比電導度の測定は従来と同じ方法によった。すなわち融点は DTA 法⁴⁾, 目視観察, 比電導度は交流ブリッジ法^{4,5)} である。また塩素ガスの反応性を見る実験はタンマン管に酸化物と炭材と熔融塩を共存させ, ここに塩素ガスを吹き込み反応生成物を分析する塩浴塩化実験^{6,7)} と同じ方法によった。

3. 測定結果と考察

3.1 AlCl₃-MgCl₂ 2 成分系の状態図

本 2 成分系の融点については, Kendall ら⁸⁾ が AlCl₃ 高濃度組成について報告している。本測定結果は, この AlCl₃ 高濃度組成では Kendall らの値と良く一致していたので AlCl₃ 低濃度組成の混合塩の融点を Kendall らの値とともに Fig. 2 に示した。

4) Kanai, T.; Uramoto, M.; Nanjo, M.; Taniuchi, K.: Electrochim. Acta, (投稿中).

5) 谷内研太郎, 金井俊治: 軽金属, **26** (1976), 112.

6) 南條道夫, 金井俊治, 谷内研太郎: 第 12 回溶融塩化学討論会講演要旨集, (1978), 11.

7) 南條道夫, 金井俊治, 伊藤良雅, 谷内研太郎: 軽金属学会第 58 回春季大会講演概要, (1980), 69.

8) Kendall, J.; Crittenden, E. D.; Miller, H. K.: J. Amer. Chem. Soc., **45** (1923), 963.

本2成分系では次式の反応



により $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{AlCl}_3$ なる化合物が生成することが報告されている⁹⁾。 MgCl_2 に AlCl_3 を添加すると AlCl_3 60% の組成付近までは融点が徐々に低下するが、この化合物の組成である66.7%を越えると急激に低くなる。また AlCl_3 70%以上の組成の塩の融点は、 AlCl_3 の融点195°Cに近い極めて低い値となっている。アンブルに試料を真空封入して溶融し、目視観察を行ったが、 AlCl_3 -NaCl 系などで報告⁹⁾ されている二液相分離は観察されなかった。

金属 Al の融点は 660°C であり、実際の AlCl_3 の電解温度はこれより 100°C 程度高い温度で行われる^{1,2)}。本測定結果による MgCl_2 の融点は 712°C であり、しかもこの温度が本2成分系の液相線の最大温度であること、また MgCl_2 は電解浴の主要成分となっている NaCl と高融点の化合物を生成することもないので操業時の浴組成の変化にともなう固相の析出等の問題点はない。

分子性融体とイオン性融体では相互の溶解度は小さく、銅製錬におけるスラグーマットのよう二液相分離という現象を見せる¹⁰⁾。本2成分系を構成する AlCl_3 は融体では分子性液体となり、NaCl, KCl などのイオン性融体となるアルカリ金属塩化物との2成分系溶融塩系ではほぼ AlCl_3 80%以上の AlCl_3 高濃度組成で二液相分離が生ずると報告⁹⁾ されている。

AlCl_3 - MgCl_2 2成分系でこの二液相分離が起こらないということは、 MgCl_2 融体には AlCl_3 融体と似た性質があり、相互に溶解度があり二液相分離に至らないものと考えられる。すなわち MgCl_2 融体には程度の差はあるものの AlCl_3 融体のような分子性の性質を持っているものと推定できる。

Delimarskii らは MgCl_2 には単味塩でも会合性が部分的に存在し、融体では分子性とイオン性の中間の性質を示すと指摘している¹¹⁾。また Boston らは AlCl_3 -KCl, ZnCl_2 -KCl, MgCl_2 -KCl 各2成分系を性質の似た系として比較し、その融体の分子性の程度を



のように表わしておりこの推定を裏付けている¹²⁾。

MgCl_2 融体はある程度の分子性の性質を有すること。KCl を添加した系では MgCl_4^{2-} なる錯イオンが生成すると言われていること¹³⁾。 Mg^{2+} は電荷密度が大きいことなど、その性質が良く知られている AlCl_3 -NaCl 系などとは異なった挙動をすることが推定されたために比電導度を測定してさらに検討を加えることにした。

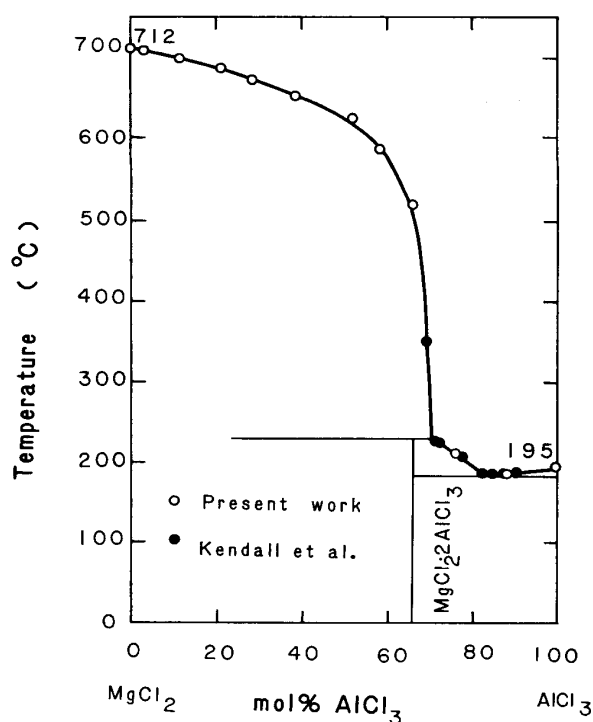


Fig. 2 Phase diagram for the AlCl_3 - MgCl_2 system.

9) Levin, E. M.; Kinney, J. F.; Wells, R. D.; Benedict, J. T.: J. Res. Nat. Bur. Stand., **78(A)** (1974), 505.

10) 南條道夫, 早稲田嘉夫: 日本金属学会会報, **19** (1980), 716.

11) Delimarskii, Iu. K.; Markov, B. F.: *Electrochemistry of Fused Salts*, (1961), 10. Sigma Press.

12) Boston, C. R.; Grantham, L. F.; Yosim, S. T.: J. Electrochem. Soc., **117** (1970), 28.

13) Pelton, A. D.; Thompson, W. T.: Can. J. Chem., **48** (1970), 1085.

3.2 AlCl_3 - MgCl_2 2 成分系の比電導度

本 2 成分系の比電導度の温度依存性を Fig. 3 に示した. 温度が上昇するにつれて電導度が上昇すること. また AlCl_3 濃度が増加するにつれて電導度の温度に対する増加率が小さくなること. AlCl_3 が 5.0%~36.1% の組成の塩ではこの増加率が温度上昇にともない減少して行くことが観察された. 比電導度の値は AlCl_3 濃度が増加すると急激に減少する. このため Fig. 3 では AlCl_3 高濃度の組成については左側, 低濃度の組成については右側と, 縦軸の尺度を変えて示している.

AlCl_3 電解の温度である 750°C における MgCl_2 融体の比電導度は $108 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ * であり, 同温度における NaCl の仮想的融体の比電導度 $354 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ よりかなり小さく¹⁴⁾, 電解浴における抵抗損失により電圧効率の低下を起こすことが考えられる.

AlCl_3 が 5.0%~36.1% の組成に見られる温度上昇にともなう電導度の増加率の減少傾向は, AlCl_3 - NaCl , AlCl_3 - KCl 2 成分系などでも観察されており¹⁴⁾, これらの系では電導度はやがて最大値を取った後, 負の温度依存性を示すようになる. AlCl_3 - MgCl_2 2 成分系でもより広い温度範囲まで測定すれば同じような現象が観察されるものと推定されるが, AlCl_3 を電解する温度ではこのような現象は顕著ではなく電解浴の性質に影響を与えないものと考えられる.

Fig. 4 に本 2 成分系溶融塩の比電導度の組成依存性を示した. Fig. 3 の説明でも述べたように AlCl_3 濃度が増加すると電導度は大きく減少する. また電導度の各等温線の変化は非常に単調であり, Fig. 2 の状態図に示した中間化合物 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{AlCl}_3$ 生成の影響はほとんど見られない. 電導度の等温線の変化が単調であるということは, MgCl_2 に AlCl_3 を添加しといった場合に生じるイオンの解離, あるいは錯イオン生成などという変化が, 起きても小さなもので MgCl_2 と AlCl_3 は単純な混合をしていると考えることができる. 言い換えれば MgCl_2 は AlCl_3 の希釈剤あるいは AlCl_3 は MgCl_2 の希釈剤として作用しているということである. これは AlCl_3 が融体では $10^{-5} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 程度の比電導度しか持たないことと併せて考えれば¹⁴⁾, 電導に寄与するカチ

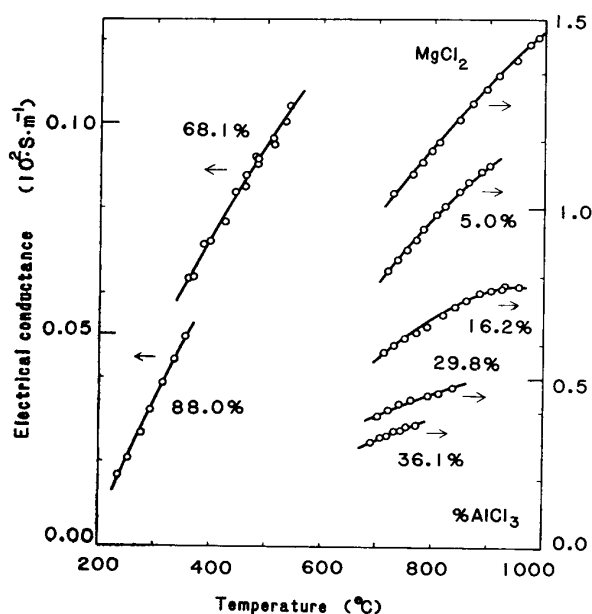


Fig. 3 Temperature dependence of specific electrical conductance.

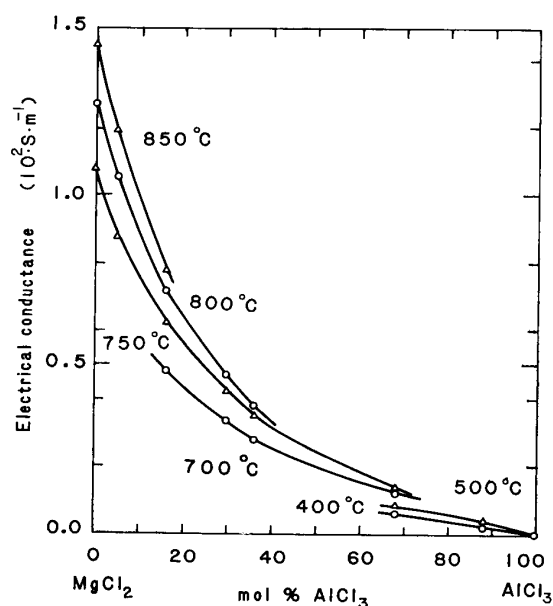


Fig. 4 Specific electrical conductance isotherms of AlCl_3 - MgCl_2 melts.

* $\text{S}\cdot\text{m}^{-1} = 10^{-2} \text{ ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

14) Boston, C. R.: *Advances in Molten Salt Chemistry*, 1, edited by Braunstein, J.; Mamantov, G.; Smith, G. P., (1971), 131, Plenum Press.

オンは Mg^{+2} であると推定できる。

MgCl_2 - AlCl_3 2成分系の性質をさらに検討するために Fig. 5 に 750°C における AlCl_3 - MgCl_2 系の電導度の組成依存性を AlCl_3 - NaCl , AlCl_3 - KCl 系の等温線とともに示した。前述した AlCl_3 - MgCl_2 系の単調な変化に対して AlCl_3 - NaCl , AlCl_3 - KCl 系では中間化合物 NaAlCl_4 , KAlCl_4 の組成で電導度が極大値を取る。またこれらの系では AlCl_3 40% 付近で極小値も観測される。

AlCl_3 - NaCl あるいは AlCl_3 - KCl 系の AlCl_3 50% 以下の組成の熔融塩中では、 AlCl_3 は NaCl , あるいは KCl から解離した Cl^- と AlCl_4^- なる錯イオンを作り、 Al_2Cl_6 としては存在しないことが知られており³⁾、これらの系は共通カチオンを持つ MX-MY ($\text{X}=\text{Cl}^-$, $\text{Y}=\text{AlCl}_4^-$) 系として取り扱う必要がある。ここでは詳しく触れないが、 AlCl_3 - NaCl , AlCl_3 - KCl の電導度の等温線の複雑な挙動は、この AlCl_4^- の生成と密接な関係がある。

これらの系で AlCl_4^- が巨大アニオンとして安定に存在するため、 NaAlCl_4 , KAlCl_4 などの蒸気種が気相に安定に存在すると考えられ、これは実験的にも蒸発促進現象として確認されている^{6,7)}。一方 AlCl_3 - MgCl_2 系は単純な混合に近いものと考えられ、その相互作用は小さく AlCl_4^- の生成は顕著ではない。 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{AlCl}_3$ が蒸気種として存在してもその安定性はかなり小さなものと推定される。 $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-AlCl}_3$ 3成分系熔融塩から揮発成分中のカチオンは Na^+ と Al^{3+} であり Mg^{2+} はほとんど蒸発しないとが味村ら¹⁵⁾により報告されている。これは AlCl_3 の蒸発促進作用が MgCl_2 には、 NaCl や KCl ほどには働かないことを示しており、前述の推定と対応するものと考えられる。

いずれにせよ、実際の電解浴に対応する AlCl_3 を数%添加した組成の電導度は、 MgCl_2 の系が NaCl や KCl の系に比べて低くなっており、この点での電解浴の電導度向上への寄与は少ないと結論される。

3.3 MgCl_2 の添加と電流効率

従来析出金属 Al の電解浴への再溶解反応は金属 Al の浴への溶解平衡濃度で議論されてきたが、 AlCl_3 の電解ではアノード生成物である Cl_2 ガスの電解浴への溶解機構も重要な因子となることが考えられる。アルコア法¹⁾、日本軽金属(株)法²⁾はともにバイポーラ電極を用いたマルチセル方式を採用しており、下部に位置する電極で発生した Cl_2 ガスは浴中を上昇しなければならず、電解浴中には常時相当量の Cl_2 ガスが溶解しているものと考えられる。上部に位置する電極で析出した金属 Al はこの浴中を下降して電解槽下部まで移動せねばならず、浴中に溶解した Cl_2 ガスの反応性が金属 Al の再溶解反応に与える影響は大きなものとなる。

電解浴中に溶解した Cl_2 ガスの反応性が、 MgCl_2 の添加により変化するものかどうかを検討するために、熔融塩に Cl_2 ガスが溶解することに注目して進めている塩浴塩化実験^{6,7)}の浴を MgCl_2 を主成分とする浴に換えてボーキサイトの塩化を行い、その結果を KCl-NaCl 共晶浴を用いた場合と比較することにした。 Cl_2 飽和塩浴に熔融金属 Al を入れて塩化実験を行うことも考えられたが、実験条件の設定が難しいこと、金属 Al の浴への溶解平衡濃度も検討しなければ

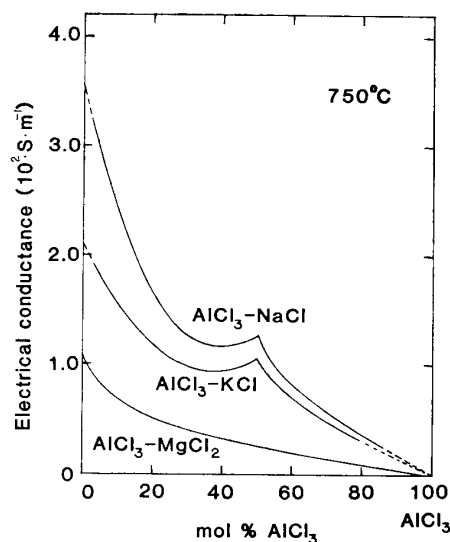


Fig. 5 Comparison of electrical conductance isotherms at 750°C .

ならず, 解析が複雑になることなどから今回は酸化物の塩化実験を行った。

温度 820°C, ポーキサイト 10g, 還元剤としての活性炭 1.5 当量* をそれぞれの塩浴に懸濁させた条件で, 浴に吹き込む塩素当量** を変化させてポーキサイト各成分の塩化率を調べた。その結果 NaCl 57g, KCl 74g 組成の共晶浴では塩素当量 1.2 でほぼ 100% のアルミナ分が塩化されるのに対し, MgCl₂ 100g, KCl 56g 組成の浴を用いた場合には, 塩素当量 2.0 でわずか 10%, 4.0 でも 50% が塩化されるにすぎないということがわかった。

これは, 熔融塩中に MgCl₂ が添加されると, 溶解している Cl₂ ガスの反応性が小さくなることを示している。また同時に, 溶解している Cl₂ ガスの溶存状態が変化することも示唆している。市川ら¹⁶⁾ は AlCl₃ 電解浴に MgCl₂ を添加すると, その添加量に応じて電流効率が上昇すると報告しているが, これは本実験結果より次のように説明される。

MgCl₂ を AlCl₃ 電解浴に添加すると, 浴に溶解している Cl₂ ガスの溶存状態が変化し, その反応性が減少し, 浴に接する金属 Al と溶解 Cl₂ ガスとの反応が抑制され, 電解の電流効率の上昇につながる。

塩化物単味熔融塩への Cl₂ ガスの溶解機構については Andresen らが分光学的な実験を行って, MgCl₂ 融体とアルカリ金属塩化物融体の場合ではその溶解機構が異なると指摘しており¹⁷⁾, 本実験結果からの推定と一致している。

4. 結 論

AlCl₃ 電解浴への添加塩として特許に示されている MgCl₂ の性質と影響を検討するため, MgCl₂-AlCl₃ 2 成分系の融点を測定して状態図を作り, その比電導度を測定, さらに MgCl₂ を含む浴を用いて塩浴塩化実験を行った。

状態図より MgCl₂ 添加は塩の固相析出等の問題点がないこと, 比電導度の測定値からは MgCl₂ 添加による電導度の向上への寄与はあまり期待できないことがわかった。また塩浴塩化の実験から, 浴への MgCl₂ 添加は浴中に溶解した Cl₂ ガスの反応性を抑制し電流効率を上げることが推定された。

MgCl₂ は LiCl よりは安価ではあるものの AlCl₃, LiCl などと同様に吸湿性も著しく取り扱いの難点などもあり, その利用には他の諸因子も含めた上での検討が今後必要であろう。

* ポーキサイト中の全ての酸化物を金属にまで還元するのに必要な炭素量が 1 炭素当量。

** ポーキサイト中の全ての酸化物を塩化物にするのに必要な塩素量が 1 塩素当量。

16) 市川八郎, 石川達雄: 第 12 回熔融塩化学討論会講演要旨集, (1978), 13.

17) Andresen, R. E.; Østvold, T.; Øye, H. A.: *Proceedings of the International Symposium on Molten Salts*, edited by Pemsler, J. P.; Braunstein, J.; Morris, D. R.; Nobe, K.; Richards, N. E., (1976), 111, Electrochemical Society, Incorporated.